

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-023378
 (43) Date of publication of application : 01.02.1994

(51) Int.CI.

C02F 1/78
 B01D 19/00
 C01B 13/10
 C01B 13/11
 C02F 1/20
 C02F 1/58

(21) Application number : 04-181939

(71) Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND
CO LTD

(22) Date of filing : 09.07.1992

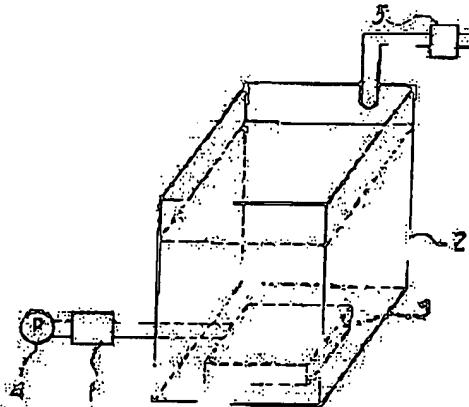
(72) Inventor : ABE KATSUAKI

(54) REMOVAL OF HARMFUL SUBSTANCE IN WATER

(57) Abstract:

PURPOSE: To shorten the time required in the removal of trihalomethane and an organochlorine compd. due to ozone bubbling.

CONSTITUTION: Ozone generated by a silent discharge type ozonizer 1 is diffused into water through an air diffusion plate to form ozone bubbles of $10\mu\text{m}$ or less and water is bubbled by those fine ozone bubbles to oxidize, decompose and gasify trihalomethane and an organochlorine compd. to separate trihalomethane and the organochlorine compd. from water and the removal effect of trihalomethane and the organochlorine compd. is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-23378

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 02 F 1/78	CDV	9045-4D		
B 01 D 19/00		F		
C 01 B 13/10		D 9152-4G		
13/11		A 9152-4G		
C 02 F 1/20		A		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平4-181939

(22)出願日 平成4年(1992)7月9日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 阿部 勝昭

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

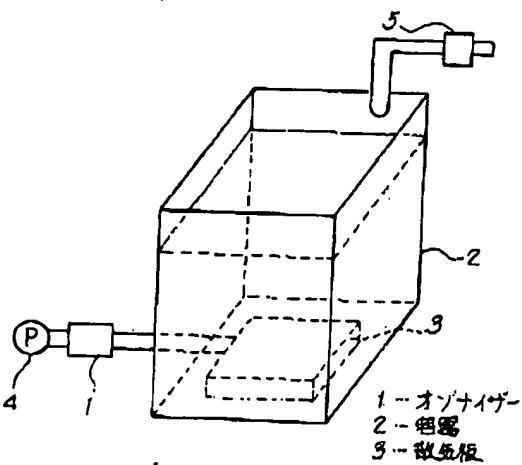
(74)代理人 弁理士 森本 義弘

(54)【発明の名称】 水中有害物質の除去方法

(57)【要約】

【目的】オゾンバーリングによるトリハロメタンおよび有機塩素化合物の除去に要する時間を短縮できるようにすることを目的とする。

【構成】無声放電型オゾナイザー1により発生されたオゾンを水中において、散気板3により10μm以下に微細泡化し、この微細泡化されたオゾンをバーリングさせることによりトリハロメタンおよび有機塩素化合物を酸化分解および気化させ、トリハロメタンおよび有機塩素化合物を水中より分離させ、トリハロメタンおよび有機塩素化合物の除去効果を向上させる。



(2)

特開平6-23378

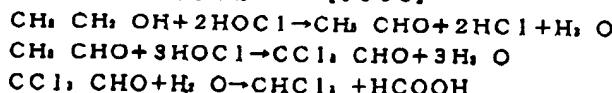
【特許請求の範囲】

【請求項1】 無声放電型オゾン発生器により発生されたオゾンを水中において、散気板により $10\mu m$ 以下に微細泡化し、この微細泡化されたオゾンをハーリングさせることによりトリハロメタンおよび有機塩素化合物を酸化分解および気化させる水中有害物質の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特に水道水の中に含まれる発ガン性物質であるトリハロメタンおよび人体に有害である有機塩素化合物を効率よく酸化分解、気化させることにより、安全で安心して飲める飲料水を得る水中有害物質の除去方法に関するものである。



塩素系殺菌剤は極めて低濃度で殺菌効果を示すが、人体に対しては毒性が小さく、しかも酸化力や残留性もある。このような特徴を利用して、塩素系殺菌剤は水道水だけでなく、工業用水、下水処理水、し尿処理水などの殺菌、除藻などの目的に広く使用されているほか、水道水中の鉄、マンガンなどの除去などの目的にも使用されている。水道原水中にも多少はトリハロメタンが含まれているが、現在の広範囲におよぶ塩素系殺菌剤の使用により水道原水中のトリハロメタンが増加したことで飲料水中にもかなりの濃度で含まれている。有機塩素化合物であるトリハロメタンの毒性は急性毒性のほか発ガン性が挙げられており、人体にとって有害なものであり、現在、水道水中にトリハロメタンが含まれることが社会的問題となっている。

【0004】 トリハロメタンおよび有機塩素化合物の除去方法としてオゾンのハーリングが知られているが、このオゾンのハーリングにおいては気泡径50ミクロンが一般的であり、気泡径に関する検討はなされておらず、オゾンハーリングによるトリハロメタンおよび有機塩素化合物の除去に長時間を要するという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような課題を解決するもので、オゾンハーリングによるトリハロメタンおよび有機塩素化合物の除去に要する時間を短縮できることを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するためには、無声放電型オゾン発生器により発生されたオゾンを水中において、散気板により $10\mu m$ 以下に微細泡化し、この微細泡化されたオゾンをハーリングさせることによりトリハロメタンおよび有機塩素化合物を酸化分解および気化させることを要旨とするものである。

【0007】

【作用】 この構成により、散気板により微細泡化したオゾンのハーリングにより揮発性であるトリハロメタンお

50 * 害物質の除去方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、上水において水道水の殺菌などのために添加される塩素系殺菌剤（塩素の水溶液または次亜塩素酸など）と水中のフミン質などの有機物質とが反応してトリハロメタンおよび有機塩素化合物を生成することが明らかにされている。トリハロメタンとはクロロホルム、プロモクロロメタン、ジプロモクロロメタンの4種類の総称である。次にエチルアルコールと次亜塩素酸の反応によるトリハロメタンの一例であるクロロホルムの生成反応式を示す。

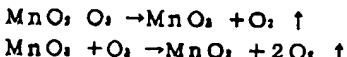
【0003】

より有機塩素化合物を酸化分解および気化させ、水中より分離させ、水中有害物質の除去効果を向上させ得る。

【0008】

【実施例】 以下、本発明の実施例について、図面に基づいて説明する。図において、1は無声放電によりオゾンを発生させるオゾナイザー、2は5リットルの試料水の入った容器、3はこの容器2内底部に設けられた寸法 $10\text{mm} \times 100\text{mm}$ の全体に微細な穴（ $5 \sim 50\mu m$ ）の開いた散気板（岩尾磁器セラミック散気板）で、前記オゾナイザー1により発生されたオゾンをエアーポンプ4により毎分20リットルの流量で前記容器2内に送り込むようになっている。容器2内に送り込まれたオゾンは前記散気板3により微細泡化され、かつハーリングにより水道水中のトリハロメタンおよび有機塩素化合物を酸化分解する。なお、トリハロメタンおよび有機塩素化合物は揮発性物質であるため、ハーリングにより水中からオゾン泡中に気化することで試料水中より除去され、さらに微細泡化することで気化する効果が高められる。一般的に、オゾンは強い酸化力があり、殺菌や酸化分解に効果がある半面、人体に対して呼吸器系の障害などの悪影響をおよぼす。よって、オゾンは分解や除去が必要があり、前記容器2の上端にハーリングされたオゾンの分解手段5が設けられている。このオゾン分解手段5ではオゾン分解触媒（堺化学（株）製二酸化マンガン）とオゾンとの反応により分解する。オゾン分解反応式を次に示す。

【0009】



測定条件

室温 : $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 水温 : $15^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

オゾン濃度 : 10ppm

エアーフロー : 20リットル/min

測定時間 : 15分後

(3)

特開平6-23378

試料水初期濃度（試験として和光純薬（株）製有機ハロゲン化合物Bを使用）。

【0010】

【表1】

クロロホルム	20
ジブロモクロロメタン	5
プロモジクロロメタン	8
プロロホルム	40
1-1-1トリクロロエタン	30
トリクロロエチレン	8
テトラクロロエチレン	8
トータル	119

(濃度の単位: ppb)

【0011】測定方法

④ 本測定においてはガスクロマトグラフィーによる溶出法を用いる。この溶出法は試料水より40ミリリットルを取り、これをn-ヘキサン10ミリリットルと混合し、シェイカーマシーンにより1分間攪拌することにより、試料水中に存在するカクトリハロメタンをn-ヘキサン中に溶出させる。これらのトリハロメタンが溶出されたn-ヘキサンより10μリットルをマイクロシリンジに取り、ガスクロマトグラフィーに注入し測定を行なう。

⑩ 【0012】以上のように本発明実施例では、散気板により10μm以下の微細泡化したオゾンによりトリハロメタンおよび有機塩素化合物を酸化分解する効果と水道水中のトリハロメタンおよび有機塩素化合物をオゾンの微細泡のバーリングにより酸化させる効果の相乗効果により除去効率を向上させる。微細泡化されたオゾンのバーリングにより除去された後の水道水中の残存トリハロメタンおよび有機塩素化合物の濃度を表2に、トリハロメタンおよび有機塩素化合物のトータルの除去率を表3に示す。但し、除去率は15分間オゾンバーリングを行なつたときのものである。

⑫ 【0013】

【表2】

	気泡径 (μm)	50	30	10	5
トリハロメタン	クロロホルム	4.642	3.487	0.858	0
	プロモジクロロメタン	1.819	1.078	0	0
	ジブロモクロロメタン	2.344	1.942	0.108	0
	プロロホルム	15.590	13.485	8.050	2.451
有機塩素化合物	1-1-1トリクロロエタン	0	0	0	0
	トリクロロエチレン	0	0	0	0
	テトラクロロエチレン	0	0	0	0
	トータル	24.395	19.092	8.806	3.451

(各トリハロメタンの単位: ppb)

【0014】

【表3】

	除去率 (%)
気泡径	50 79.5
	30 83.2
	10 92.6
μm	5 97.1

【0015】以上のようにオゾン気泡径を微細泡化することによりトリハロメタンおよび有機塩素化合物の分解や酸化の効率が上がる。また、表3より分かるようにオ

ゾン気泡径を10μm以下にすることで、トリハロメタンおよび有機塩素化合物との接触面積を増し、接触時間も長くなり、除去率が90%以上となる。

【0016】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、散気板により10μm以下に微細泡化したオゾンのバーリングにより揮発性であるトリハロメタンおよび有機塩素化合物を酸化分解および酸化させ、水中より分離させ、トリハロメタンおよび有機塩素化合物の除去効率を向上させることができ、しかもオゾンバーリングによるトリハロメタンおよび有機塩素化合物の除去に要する時間も短縮でき

(4)

5

特開平6-23378

6

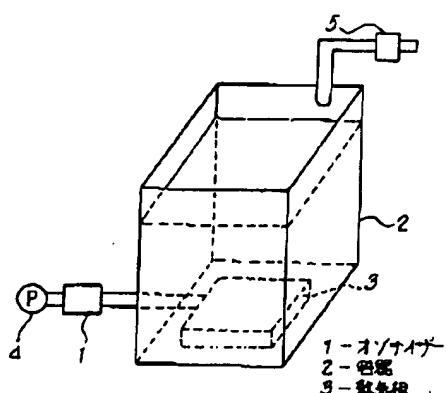
る。

【図面の簡単な説明】

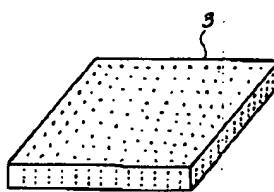
【図1】本発明の一実施例における水中有害物質の除去装置を示す斜視図

【図2】同装置に使用される散気板の斜視図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C02F 1/68

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] It is the removal method of oxidative degradation and the underwater toxic substance made to evaporate about trihalomethane and an organochlorine compound by forming into a detailed bubble the ozone generated by the silent-discharge type ozonator to 10 micrometers or less by the diffusion plate in underwater, and carrying out the bub ring of this ozone formed into the detailed bubble.

TECHNICAL FIELD

[Industrial Application] Especially this invention relates to the removal method of an underwater toxic substance of obtaining potable water which is safe oxidative degradation and by making it evaporating, feels easy about an organochlorine compound detrimental to the trihalomethane and the human body which are the cancerating substance contained in tap water efficiently, and can be drunk.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] Especially this invention relates to the removal method of an underwater toxic substance of obtaining potable water which is safe oxidative degradation and by making it evaporating, feels easy about an organochlorine compound detrimental to the trihalomethane and the human body which are the cancerating substance contained in tap water efficiently, and can be drunk.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is shown clearly that the chlorine-based germicides (solution or a hypochlorous acid of chlorine etc.) added in a waterworks for sterilization of tap water etc. and organic substances, such as underwater humus, react, and trihalomethane and an organochlorine compound are generated in recent years. Trihalomethane is four kinds of general terms of chloroform, a BUROMO dichloromethane, and a dibromo chloromethane.

Next, the generation reaction formula of the chloroform which is a kind of the trihalomethane by the reaction of ethyl alcohol and a hypochlorous acid is shown.

[0003]

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{HOCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 2 \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CHO} + 3 \text{HOCl} \rightarrow \text{CCl}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O}$

Although a $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{HCOOH}$ chlorine-based germicide shows the sterilization effect by low concentration extremely, to a human body, its toxicity is small and, moreover, it also has oxidizing power and a residual property. The chlorine-based germicide is widely used for the purposes, such as sterilization of not only tap water but industrial water, sewage treatment water, treatment-of-human-waste water, etc., and ****, using such a feature, and also it is used for the purposes, such as removal of the iron in tap water, manganese, etc. Some are contained in it by concentration remarkable also in potable water by the trihalomethane in water service raw water having increased by use of a chlorine-based germicide far-reaching [with a germicide], although trihalomethane is contained also in water service raw water. Carcinogenic besides acute toxicity is mentioned, the toxicity of the trihalomethane which is an organochlorine compound is detrimental to a human body, and that trihalomethane is contained in tap water now poses a social problem.

[0004] Although the hub ring of ozone was known as the removal method of trihalomethane and an organochlorine compound, in the hub ring of this ozone, 50 microns of diameters of air bubbles were common, and the examination about the diameter of air bubbles was not made, but had the problem that removal of the trihalomethane by ozone bubbling and an organochlorine compound took a long time.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention solves such a technical problem and it aims at enabling it to shorten the time which removal of the trihalomethane by ozone bubbling and an organochlorine compound takes.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, this invention forms into a detailed bubble the ozone generated by the silent-discharge type ozonator to 10 micrometers or less by the diffusion plate in underwater, and makes it a summary oxidative degradation and to make it evaporate for trihalomethane and an organochlorine compound by carrying out the hub ring of this ozone formed into the detailed bubble.

[0007]

[Function] the trihalomethane and the organochlorine compound which are volatility by bubbling of the ozone formed into the detailed bubble by the diffusion plate by this composition -- oxidative degradation -- and make it evaporate, it is made to dissociate from underwater, and the removal effect of an underwater toxic substance may be raised

[0008]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained based on a drawing. Setting to drawing, 1 is a silent discharge. 3 is the ozonizer made to generate ozone, the container into which, as for 2, 5L sample water went, and size 100mm x 100mm prepared in the bottom in this container 2. It is the diffusion plate (ceramic diffusion plate made from the Iwao porcelain) which the detailed hole (5-50 micrometers) opened to the whole, and the ozone generated by the aforementioned ozonizer 1 is sent in in the aforementioned container 2 by the flow rate of 20L/m by the air pump 4. The ozone sent in in the container 2 is formed into a detailed bubble by the aforementioned diffusion plate 3, and carries out oxidative degradation of the trihalomethane and the organochlorine compound in tap water by bubbling. In addition, since trihalomethane and an organochlorine compound are volatile matter, it is removed from sample underwater by evaporating in an ozone bubble from the water by bubbling, and the

effect evaporated by forming a detailed bubble further is heightened. Generally, ozone is ***** about bad influences, such as an obstacle of a respiratory system, to a human body, while there is strong oxidizing power and an effect is in sterilization or oxidative degradation. Therefore, it is necessary to decompose and remove ozone and the decomposition means 5 of the ozone by which bubbling was carried out to the upper limit of the aforementioned container 2 is established. With this ozonolysis means 5, the reaction of an ozonolysis catalyst (manganese dioxide made from Sakai Chemistry) and ozone decomposes. An ozonolysis reaction formula is shown below.

[0009]

MnO₂ O₃ ->MnO₃+O₂ **MnO₃+O₃ ->MnO₂+2O₂ -- initial concentration of the after [15 minutes] sample water of ** measurement condition Room temperature : 20-degree-C **1 degree-C water temperature : 15-degree-C **1 degree-C ozone level : 100 ppm air flow rate : 20L / min measuring time (Wako Pure Chem organic halogenated compound B is used as a reagent)

[0010]

[Table 1]

クロロホルム	20
ジプロモクロロメタン	5
プロモジクロロメタン	8
プロロホルム	40
1-1-1トリクロロエタン	30
トリクロロエチレン	8
テトラクロロエチレン	8
トータル	119

(濃度の単位: ppb)

[0011] In measuring method book measurement, the solvent extraction method by the gas chromatography is used. This solvent extraction method makes the KAKUTORI halo methane which exists in sample underwater eluted in n-hexane by taking 40ml, mixing this with 10ml of n-hexyne, and agitating for 1 minute with a shaker machine from sample water. From n-hexane in which these trihalomethane was eluted, 10micro liter is taken to a micro syringe, and it measures by pouring into a gas chromatography.

[0012] the trihalomethane and the organochlorine compound in the effect which carries out oxidative degradation of trihalomethane and the organochlorine compound by the ozone 10 micrometers or less formed into the detailed bubble with a diffusion plate, and tap water are made to evaporate with the hub ring of the detailed bubble of ozone in this invention example as mentioned above -- removal efficiency is raised according to the synergistic effect of an effect The residual trihalomethane in the tap water after being removed by bubbling of the ozone formed into the detailed bubble, and the concentration of an organochlorine compound are shown in Table 2, and trihalomethane and the total elimination factor of an organochlorine compound are shown in Table 3. However, an elimination factor is a thing when performing ozone bubbling for 15 minutes.

[0013]

[Table 2]

	気泡径 (μm)	50	30	10	5
トリハロメタン	クロロホルム	4.642	3.487	0.656	0
	プロモクロロメタン	1.819	1.078	0	0
	ジプロモクロロメタン	2.344	1.942	0.100	0
	プロモホルム	15.590	13.485	8.050	3.451
有機塩素化合物	1-1-1 トリクロロエタン	0	0	0	0
	トリクロロエチレン	0	0	0	0
	テトラクロロエチレン	0	0	0	0
	トータル	24.395	19.992	8.806	3.451

(各トリハロメタンの単位: ppb)

		除去率 (%)
気泡径 μm	50	79.5
	30	83.2
	10	92.6
	5	97.1

[0015] Disassembly of trihalomethane and an organochlorine compound and the efficiency of evaporation increase by forming the diameter of ozone air bubbles into a detailed bubble as mentioned above. Moreover, by setting the diameter of ozone air bubbles to 10 micrometers or less, as shown in Table 3, increase and contact time also become long about a touch area with trihalomethane or an organochlorine compound, and an elimination factor becomes 90% or more.

[0016]

[Effect of the Invention] According to this invention, the time which it can be made to be able to evaporate, and can be made to be able to dissociate from underwater, trihalomethane and the removal effect of an organochlorine compound can be raised, and removal of oxidative degradation, the trihalomethane by ozone bubbling, and an organochlorine compound moreover takes the trihalomethane and the organochlorine compound which are volatility by bubbling of the ozone formed into the detailed bubble to 10 micrometers or less by the diffusion plate can also be shortened as mentioned above.